VI.

PRACE

Centralnego Laboratoryum Cukrowniczego

w roku 1910.

PODAŁ

Dr. Leon Nowakowski.

WARSZAWA.

Druk Rubieszewskiego i Wrotnowskiego, Włodzimierska 3.

1911.

PRACE
Centralnego Laboratoryum Cukrowniczego
w roku 1910.

PODAŁ

Dr. Leon Nowakowski.

WARSZAWA.
Druk Rubieszewskiego i Wrotnowskiego, Włodzimierska 3.
1911.

SPIS RZECZY.

Oznaczanie smarów w wodach skroplonych.

Podał

Dr. L. Nowakowski.

Duża ilość wód skroplonych, otrzymywanych w cukrowniach i zawracanych do kotłów, zniewala do ciągłej ich kontroli. Badanie na zawartość cukru dokonywa się w cukrowniach codziennie. Pomija się jednak niezmiernie ważne oznaczenie, mianowicie zawartość olejów w tych wodach. Kwestya ta jest niezmiernie ważna, bo smary, dostawszy się do kotłów, mogą powodować najrozmaitsze zaburzenia. Smar w kotle zbiera się na powierzchni wody; podczas gotowania smar zostaje przerzucany na blachę kotłową, gdzie przypala się i produkty spalenia niszczą blachę kotłową. Zdarzają się i inne wypadki zaburzeń kotłowych. Przy dopływie świeżej wody o dużej przemijającej twardości wytwarza się podczas gotowania osad $CaCO_3$, który porywa ze sobą kuleczki oleju i wytwarza kamień kotłowy, osadzający się w rurkach lub innych częściach kotła, powstaje izolacya, źle przewodząca ciepło i uszkodzenie w kotłach. Te i inne zaburzenia zmuszają cukrowników do wprowadzania urządzeń, któreby usuwały olej z pary. Takiemi urządzeniami są odoliwiacze najrozmaitszych systemów. Zadaniem chemika jest badać sprawność odoliwiaczy, a to w tym celu, aby przekonać, o ile dany system odoliwiaczy działa skuteczniej, aniżeli inny.

Powyższe przykłady świadczą, jak ważne i konieczne jest częste oznaczanie smarów w wodach skroplonych.

Niestety, metody oznaczania smarów nie są tak dokładne i szybkie, aby mogły być stosowane do ciągłej kontroli fabrycznej.

Metody oznaczania smarów w wodach skroplonych są ogromnie mało spopularyzowane wśród chemików. W wydawnictwach nawet specyalnych są albo pobieżnie traktowane, albo też zupełnie pomijane. Piszący te słowa często był zapytywany przez chemików, jak analizować smary w wodzie. Dla tych więc przyczyn uważam za rzecz niezmiernie ważną rozpatrzeć się krytycznie wśród istniejących metod oznaczania smarów.

Jedną z najbardziej pospolitych metod jest oznaczanie smarów przez odparowanie wody i wyważenie pozostałości. 2 do 3 *l* wody, zawierającej smar w postaci emulsyi, odparowujemy w parownicy platynowej, pozostałość suszymy,

ekstrahujemy eterem, eter oddestylowujemy, pozostałość suszymy, ważymy i obliczamy na 1 *l*. Metoda ta ma przedewszystkiem te wady, że wymaga wiele czasu dla odparowania wody, następnie jest bardzo nieścisła. Podczas odparowania woda porywa ze sobą smar, przez co w rezultacie otrzymujemy liczby znacznie mniejsze od właściwych.

Holde w podręczniku swoim „Untersuchung der Mineralöle" na str. 204 podaje następującą metodę oznaczania smarów. 1 do 2 *l* wody skroplonej, zawierającej smary, wytrząsa się w odpowiedniej wielkości lejkach rozdzielczych przy pomocy $^1/_4$ *l* eteru etylowego lub naftowego. Warstwę eterową oddestylowujemy, a pozostałość ważymy i obliczamy na 1 *l*. Metoda powyższa jest również niedokładna. Wymaga ona przedewszystkiem dużych naczyń i dużej ilości eteru, gdyż wskazany przez Holdego $^1/_4$ *l* nie zawsze wystarcza, zwłaszcza wtedy, jeżeli smary są lekkie. Oprócz tego niedokładność metody polega na tem, że przy użyciu takich dużych ilości wody i eteru, część wody rozpuszcza się w eterze i naodwrót.

Dokładną metodę podał dopiero w r. 1907 Zschimmer w „Zeitschrift des Bayer. Revisions-Vereins", kierownik Laboratoryum tegoż Towarzystwa. Metoda ta, opierająca się na innych zasadach, zasługuje na specyalną uwagę, a jednak, pomimo swej ważności, mało była spopularyzowana. Dziwnym zbiegiem okoliczności metoda ta w żadnem z cukrowniczych czasopism nie była streszczana. Metoda jest następująca: 1—2 *l* wody skroplonej, silnie mętnej i 5 *l* wody skroplonej, mniej mętnej, zadaje się 0,3 *g* siarczanu glinowego na 1 *l* wody, czyli 0,6 *g* w pierwszym przypadku i 1,5 *g* w drugim wypadku. Następnie dodaje się cokolwiek mniej niż równoważną ilość sody, dokładnie się miesza i pozostawia na 48 godzin w spokoju. Wytwarza się wtedy osad $Al(OH)_3$, który, powstając *in statu nascendi*, porywa ze sobą cząsteczki smaru. Smar wraz z osadem opada na dno flaszki. Po 48 godzinach stania woda staje się zupełnie przejrzystą, wodę odciągamy przy pomocy lewara, pozostały zaś płyn wodny (możliwie najmniejszy) wraz z osadem przenosimy do lejka rozdzielczego. Tu odciągamy znowu po odstaniu się nadmiar wody, rozpuszczamy $Al(OH)_3$ w kwasie siarczanym, a pozostały płyn wytrząsamy przy pomocy eteru etylowego, użytego uprzednio do przemycia flaszki, w której znajdowała się woda wraz z osadem.

Roztwór eterowy odwadniamy przy pomocy świeżo wyprażonego siarczanu sodu. Po 12—24-godzinnem staniu filtrujemy przez suchy filtr, przesącz odparowujemy, suszymy godzinę w temperaturze 80—100° C., ważymy i podajemy ilość smarów w 1 m^3.

Metoda Zschimmera daje ścisłe i pewne rezultaty. W miejscowem Laboratoryum sprawdzana była w ten sposób, że do 5 *l* wody dodawano odważone ilości oleonafty, poczem oznaczano je powyższą metodą. Rezultaty otrzymywano zupełnie dobre. Metoda jednak wymaga dużo czasu. Dla odstania się osadu zużywa się 48 godz., suszenie z siarczanem sodu 12 do 24 godzin, czyli razem ± 3 dni.

Dla tej więc tylko przyczyny wprowadziłem pewną modyfikacyę do metody Zschimmera, która daje możność w ciągu 1 dnia dokonać oznaczenia. Metoda

jest następująca: 5 *l* wody skroplonej w butelce z korkiem szlifowanym zadajemy 2 *g* chlorku żelazowego ($FeCl_3$), następnie amoniaku w ilościach niezbędnych dla strącenia osadu $Fe(OH)_3$. Powstający przytem osad porywa ze sobą cząsteczki smaru, które wraz z osadem opadają na dno. Zawartość butelki silnie mieszamy, o ile to jest możebne w mieszadełku, w braku zaś tegoż ręcznie. Dobre wymieszanie powoduje całkowite strącenie się smaru. Następnie pozostawiamy w spokoju na 4—5 godzin. W ciągu tego czasu osad zupełnie opada na dno, poczem przy pomocy lewarka odsączamy prawie wszystką wodę, pozostałą zaś wodę wraz z osadem przelewamy do zlewki i filtrujemy przez sączek wyekstrahowany uprzednio eterem. Sączek wraz z osadem wstawiamy do suszarki i tam w ciągu 1 godziny suszymy w temp. 105° C. W ciągu tego czasu sączek z osadem jest zupełnie suchy, co ocenia się zewnętrznie. Następnie zawartość sączka wprowadzamy do gilzy Schleicherowskiej, którą umieszczamy w ekstraktorze Soxhleta, skomunikowanym z kolbką Elenmayera suchą, uprzednio zważoną. Ekstrakcyę uskuteczniamy przy pomocy eteru etylowego, którym uprzednio wymyta została butelka, w której strącano smar przy pomocy $Fe(OH)_3$. Smar zawsze częściowo oblepia ścianki flaszki i dla ścisłości niezbędnem jest butelkę przemyć eterem. Ekstrakcya trwa najdłużej 2 godziny, poczem eter oddestylowujemy, a kolbkę po odpędzeniu eteru wstawiamy do suszarki uprzednio nagrzanej i suszymy do stałej wagi w temperaturze 100° C. Przy użyciu tej metody oznaczenie możemy uskutecznić w ciągu 1 dnia.

Dla przekonania się, czy metoda daje ścisłe rezultaty, wykonano szereg oznaczeń w następujący sposób: Do szeregu flaszek, zawierających po 5 *l* wody, dodawano oleonafty w ilościach 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9 i 1,0 *g*. Woda ze smarem szła na trzęsawkę, gdzie w ciągu kilku godzin mieszano. Po zdjęciu z trzęsawki smar w postaci emulsyi rozdrobniony był w wodzie. Woda zewnętrznie niczem nie różniła się od wód skroplonych, zawierających smary.

Oleonafta, użyta do wód, miała skład następujący:

Ciężar właściwy . . .	0,9074	Smarność (w 50° C.) . . .	5,6
Punkt zapłonienia . . .	203° C.	Popiołów	0,0
„ zapalności . . .	212° „	Kwasowość	0,02

Rezultaty oznaczeń podane są w poniższej tabelce:

	Dodano smaru *g*	Znaleziono *g*	Różnica *g*	Różnica na 100 cz. smaru %
1)	0,1225	0,1168	0,0057	4,66
2)	0,1932	0,1914	0,0018	0,94
3)	0,3106	0,3014	0,0088	2,97
4)	0,4231	0,4193	0,0038	0,90
5)	0,5106	0,4869	0,0237	4,65
6)	0,5937	0,5763	0,0174	2,93
7)	0,7273	0,7096	0,0177	2,44
8)	0,8086	0,7900	0,0186	2,32
9)	0,8905	0,8690	0,0205	2,42
10)	1,1228	1,0971	0,0257	2,29

Powyższe oznaczenia świadczą, że metoda daje w zupełności zadawalające rezultaty. Straty przeciętnie wynoszą 2,65%, co wobec małych ilości smarów, zawartych w wodzie, jest liczbą zupełnie wystarczającą. Nawet przy większych ilościach smaru straty nie przekraczają 0,02 *g*, co oczywiście leży w granicach błędów analitycznych.

Zachodzi jeszcze kwestya, jakie rezultaty da powyższa metoda dla smarów roślinnych? Pytanie to postawić należy z tego względu, że do strącania tłuszczu używamy tu amoniaku, który użyty w nadmiarze mógłby powodować zmydlanie tłuszczu. Dla dania odpowiedzi na powyższe pytanie wykonano oznaczenia analogiczne z tą różnicą, że zamiast oleju mineralnego dodawano olej rycynowy w różnych ilościach.

Analiza oleju rycynowego była następująca:

Ciężar właściwy . . .	0,9631	Liczba zmydlenia . . .	184
Punkt zapłonienia . . .	298	„ jodowa	85,4
„ zapalności . . .	326	Kwasowość	0,07

Rezultaty widoczne są z poniższych liczb:

	Dodano oleju *g*	Otrzymano przy oznaczeniu *g*	Różnica *g*	Różnica w obliczeniu na 100 *g* smaru %
1)	0,1121	0,1096	0,0025	2,23
2)	0,1936	0,1891	0,0035	2,32
3)	0,3140	0,3081	0,0059	1,85
4)	0,4149	0,4064	0,0085	2,05
5)	0,5336	0,5257	0,0079	1,49
6)	0,6609	0,6412	0,0197	2,98
7)	0,7565	0,7296	0,0269	3,56
8)	0,8258	0,8122	0,0136	2,97
9)	0,9143	0,9028	0,0115	1,26
10)	1,0446	1,0026	0,0420	4,03

Powyższe liczby świadczą, że obawa powstawania reakcyi zmydlenia jest nieuzasadniona. Metoda może mieć zastosowanie i do olejów roślinnych. Oddając powyższą metodę do użytku chemików cukrowników, sądzę, że wypełniam lukę, która nie tylko w naszem, ale i zagranicznem piśmiennictwie cukrowniczem dotkliwie się odczuwała. Przy użyciu powyższej metody mamy możność sprawdzić nasze wody skroplone, sprawdzić nasze odoliwiacze i wykazać, który z nich spełnia swą czynność najlepiej.

Stan plantacyi buraczanych Królestwa Polskiego w r. 1910.

W roku sprawozdawczym Centralne Laboratoryum Cukrownicze, w celu zobrazowania stanu plantacyi Królestwa Polskiego podaje poniżej analizy buraków, wyrwanych z plantacyi, położonych obok naszych cukrowni. Analizy buraków dokonywane były co dni 10. Procent cukru oznaczano metodą gorącej dygestyi wodnej Pelleta.

W dniu 25 sierpnia r. b.

Gubernia Warszawska.

Nr. porządkowy	Plantacye położone w okolicy cukrowni	Waga liści gramów	Waga korzeni gramów	% cukru w bur. metodą gorącej dygestyi wodnej
1	Brześć Kujawski	509	612	13,9
2	Konstancya	242	361	15,2
3	Łanięta	532	371	14,1
4	Łyszkowice	560	343	14,7
5	Dobrzelin	743	557	14,4
6	Marya	341	445	15,6
7	Model	383	341	16,8
8	Sanniki	326	313	13,8
9	Strzelce	355	372	16,0
10	Młodzieszyn	893	659	12,8
11	Ostrowy	425	362	14,2
12	Walentynów	716	556	13,6
13	Michałów	498	478	13,8
	Średnia z gub. Warszawskiej	502	443	14,53

Gubernia Płocka.

Nr. porządkowy	Plantacye położone w okolicy cukrowni	Waga liści gramów	Waga korzeni gramów	% cukru w bur. metodą gorącej dygestyi wodnej
1	Gucin	328	357	14,0
2	Mała Wieś	345	351	13,4
3	Izabelin	394	436	14,8
4	Borowiczki	347	341	14,2
5	Ciechanów	465	575	14,6
6	Krasiniec	424	481	13,8
	Średnia z gub. Płockiej	384	423	14,13

Gubernia Lubelska.

Nr. porządkowy	Plantacye położone w okolicy cukrowni	Waga liści gramów	Waga korzeni gramów	% cukru w bur. metodą gorącej dygestyi wodnej
1	Lublin	843	611	13,5
2	Rejowiec	418	351	14,0
3	Poturzyn	589	457	15,9
4	Opole	634	439	14,0
5	Zagłoba	602	475	13,4
	Średnia z gub. Lubelskiej	617	466	14,16

Gubernia Radomska i Kielecka.

Nr porządkowy	Plantacye położono w okolicy cukrowni	Waga liści gramów	Waga korzeni gramów	% cukru w bur. metodą gorącej dygestyi wodnej
1	Częstocice	394	533	16,2
2	Łubna	422	319	15,4
3	Szreniawa	389	449	14,0
	Średnia z gub. Radomskiej i Kieleckiej	368	434	15,2
	Gub. Piotrkowska i Kaliska.			
1	Silniczka (gub. Piotrk.)	447	391	14,8
2	Cielce (gub. Kaliska)	375	442	14,6
	Średnia z gub. Piotrk. i Kaliskiej	411	417	14,7
	Przeciętna z 25/VIII . .	**480**	**441**	**14,47**

W dniu 3 września r. b.

Gubernia Warszawska.

1	Konstancya	551	596	15,0
2	Łanięta	432	462	14,8
3	Łyszkowice	377	235	14,6
4	Dobrzelin	537	600	14,0
5	Marya	317	641	16,2
6	Strzelce	294	456	17,2
7	Młodzieszyn	372	607	15,2
8	Ostrowy	368	481	14,9
9	Walentynów	370	523	14,6
10	Czersk	323	503	14,6
11	Sanniki	166	378	14,6
12	Brześć Kujawski	477	463	14,2
13	Model	274	321	16,9
14	Dobre	—	337	15,6
	Średnia z gub. Warszawskiej	347	477	15,17
	Gub. Płocka.			
1	Gucin	174	252	17,2
2	Mała Wieś	398	450	15,6
3	Izabelin	377	487	17,0
4	Ciechanów	971	801	14,6
5	Krasiniec	946	726	14,0
6	Borowiczki	359	345	15,4
	Średnia z gub. Płockiej	537	510	15,63

Gub. Lubelska.

Nr. porządkowy	Plantacye położone w okolicy cukrowni	Waga liści gramów	Waga korzeni gramów	% cukru w bur. metodą gorącej dygestyi wodnej
1	Lublin	967	734	14,0
2	Opole	479	434	14,0
3	Zagłoba	606	428	13,2
4	Rejowiec	410	452	15,5
5	Garbów	631	555	14,7
6	Poturzyn	588	529	16,3
	Średnia z gub. Lubelskiej	613	522	14,63

Gub. Radomska i Kielecka.

1	Częstocice	464	594	16,7
2	Łubna	319	460	15,4
3	Szreniawa	339	360	13,8
	Średnia z gub. Radomskiej i Kieleckiej	374	371	15,3

Gub. Piotrkowska i *Kaliska.*

1	Cielce	351	683	16,4
2	Silniczka	342	306	13,7
	Średnia z gub. Piotrk. i Kaliskiej	346	494	15,05
	Przeciętna z 3/IX . .	**443**	**475**	**15,15**

W dniu 12 września r. b.

Gub. Warszawska.

1	Michałów	287	403	14,4
2	Konstancya	221	355	15,6
3	Młodzieszyn	167	291	16,3
4	Łanięta	241	525	14,9
5	Łyszkowice	305	290	14,3
6	Ostrowy	247	396	17,2
7	Model	351	443	16,2
8	Dobrzelin	471	629	14,4
9	Walentynów	270	562	15,5
10	Strzelce	387	549	14,1
11	Marya	267	620	16,2
12	Sanniki	173	482	17,0
13	Brześć Kujawski	420	538	15,0
14	Czersk	268	381	14,8
	Średnia z gub. Warszawskiej	291	462	15,4

Gub. Płocka.

Nr. porządkowy	Plantacye położone w okolicy cukrowni	Waga liści gramów	Waga korzeni gramów	% cukru w bur. metodą gorącej dygestyi wodnej
1	Borowiczki	537	300	16,2
2	Gucin	211	266	16,6
3	Mała Wieś	331	612	15,8
4	Izabelin	258	482	15,7
5	Krasiniec	355	439	14,2
	Średnia z gub. Płockiej	338	419	15,7
	Gub. Lubelska.			
1	Rejowiec	423	562	16,5
2	Poturzyn	424	612	16,5
	Średnia z gub. Lubelskiej	423	587	16,5
	Gub. Radomska i Kielecka.			
1	Częstocice	463	510	14,6
2	Łubna	319	517	15,8
	Średnia z gub. Radomskiej i Kieleckiej	391	513	15,2
	Gub. Piotrkowska i Kaliska.			
1	Leśmierz	605	629	15,9
2	Silniczka	431	464	13,8
3	Cielce	364	709	15,9
	Średnia z gub. Piotrkowskiej i Kaliskiej	466	601	15,2
	Przeciętna z 12/IX . .	**382**	**516**	**15,7**

W dniu 22 września r. b.

Gub. Warszawska.

Nr. porządkowy	Plantacye położone w okolicy cukrowni	Waga liści gramów	Waga korzeni gramów	% cukru w bur. metodą gorącej dygestyi wodnej
1	Brześć Kujawski	461	555	16,0
2	Łanięta	212	490	15,0
3	Łyszkowice	404	494	15,0
4	Dobrzelin	238	671	16,6
5	Marya	262	394	15,9
6	Model	274	734	16,6
7	Sanniki	263	403	15,9
8	Strzelce	525	653	16,1
9	Ostrowy	273	508	15,5
10	Walentynów	854	986	13,9
11	Michałów	297	388	13,8
12	Dobre	200	448	16,6
13	Czersk	—	388	16,3
14	Konstancya	209	419	16,7
	Średnia	344	538	15,7

Nr. porządkowy	Plantacye położone w okolicy cukrowni	Waga liści gramów	Waga korzeni gramów	% cukru w bur. metodą gorącej dygestyi wodnej
	Gub. Lubelska.			
1	Lublin	342	586	14,6
2	Rejowiec	527	637	16,8
3	Opole	306	530	14,9
4	Garbów	568	736	15,5
5	Poturzyn	354	556	17,7
	Średnia	419	609	15,9
	Gub. Płocka.			
1	Borowiczki	289	472	16,2
2	Krasiniec	311	515	14,8
3	Mała Wieś	282	508	16,4
4	Ciechanów	357	396	16,8
5	Gucin	210	378	16,4
	Średnia	286	454	16,1
	Gub. Radomska i Kielecka.			
1	Częstocice	304	488	16,2
2	Szreniawa	189	411	16,1
	Średnia	247	450	16,15
	Gub. Kaliska i Piotrkowska.			
1	Leśmierz	—	564	16,4
2	Cielce	372	484	16,0
3	Silniczka	259	403	16,4
	Średnia	315	483	16,2
	Przeciętna z 22/IX . .	**326**	**524**	**15,9**

W dniu 3 października r. b.

	Gub. Warszawska.			
1	Brześć Kujawski	211	426	15,0
2	Łanięta	—	476	16,8
3	Łyszkowice	235	348	16,7
4	Sójki	—	449	16,1
5	Strzelce	367	669	15,6
6	Ostrowy	387	596	16,2
	Średnia	300	499	16,06
	Gub. Płocka.			
1	Borowiczki	891	846	17,8
2	Gucin	198	352	19,0
3	Izabelin	258	562	16,3
4	Krasiniec	177	114	17,0
	Średnia	381	536	17,5

		Gub. Lubelska.			
1	Opole		1167	673	15,3
		Gub. Kaliska i Piotrkowska.			
1	Cielce		214	370	16,4
2	Leśmierz		—	770	16,6
3	Silniczka		—	606	16,9
		Srednia	214	635	16,6
		Gub. Radomska i Kielecka.			
1	Częstocice		—	444	17,1
2	Szreniawa		155	270	15,4
		Średnia	155	357	16,25
	Przeciętna z 3/X . .		390	514	16,5

Materyały do ujednostajnienia metody oznaczania cukru przemienionego.

Podał Dr. L. NOWAKOWSKI.

Na zebraniu chemików-cukrowników, odbytem w czerwcu 1910 r., postawiono pytanie, jak oznaczać cukier przemieniony. W № 8 „Gazety Cukrowniczej“ pomieszczony jest opis metod, z którego widać, że metod mniej lub więcej dogodnych jest dużo. Ta okoliczność upoważnia do postawienia pytania, która z tych metod jest najbardziej ścisłą i najbardziej szybką i dogodną?

Na temże zebraniu wybrana została komisya, której zbadanie tej kwestyi zalecono. Jako jeden z członków rzeczonej komisyi przeprowadziłem porównawcze oznaczenia cukru przemienionego z różnemi metodami, w nadziei, że otrzymane wyniki ułatwią pracę komisyi i dadzą możność wybrać najszybszą i najdokładniejszą metodę.

Przystępując do doświadczeń, chciałem przedewszystkiem zdecydować kwestyę filtrowania miedzi. Kwestya ta jest z tego względu ważną, że niektóre z metod wprost obawiają się filtrować miedź przez bibułę i zalecają do tego celu azbest, przygotowanie którego przedstawia pewne trudności. Według opinii niektórych chemików miedź przechodzi przez bibułę, według innych bibuła po filtracyi płynu Fehlinga po najdokładniejszem przemyciu zwiększa wagę popiołów po spaleniu bibuły.

Mniemam, że istnienie obawy przechodzenia miedzi przez bibułę jest rzeczą przestarzałą. Obawa ta prawdopodobnie pochodzi jeszcze z tych czasów, kiedy technika wyrobu filtrów ilościowych stała na nizkim poziomie i brak było takich doskonałych filtrów, jakie obecnie mamy z fabryki Schleichera, które dają możność filtrować nawet najsubtelniejsze osady.

Jakkolwiek z góry byliśmy przekonani o bezzasadności tych obaw, ku

temu bowiem mieliśmy kilkoletnie doświadczenie przy używaniu metody Pelleta, jednak dla ostatecznego przekonania się wykonaliśmy próby filtrowania miedzi przez różne gatunki bibuły ilościowej, wyrabianej przez fabrykę Schleicher i Dürr.

Próby wykonano w następujący sposób: Przygotowano mieszaniny cukru z cukrem gronowym w ilościach, odpowiadających 1% i 2% cukru przemienionego. W mieszaninach tych oznaczano cukier przemieniony metodami Stollego z cyankiem potasu i L. Grzybowskiego przez rozpuszczanie miedzi, zebranej na sączku, w $^1/_1$ norm. HCl i odmianowywanie $^1/_1$ norm. KOH. Oprócz tego wykonano oznaczenie metodą Stollego bez użycia sączków.

Do filtrowania używano 5 gatunków bibuły ilościowej, widocznych z tablicy poniższej:

Gatunek bibuły	Roztwór 1% cukru przemienionego				Roztwór 2% cukru przemienionego			
	Metoda Stollego		Metoda Grzybowskiego		Metoda Stollego		Metoda Grzybowskiego	
	mg Cu	% inwer.	*mg* Cu	% inwer.	*mg* Cu	% inwer.	*mg* Cu	% inwer.
№ 595, popiołu 0,00148 *g*. . .	128	1,02	126	1,00	221	2,05	220	2,04
„ 589 (niebieska wstążka) . .	128	1,02	123	0,98	220	2,04	215	1,98
„ 589 (czarna wstążka) . . .	127	1,01	123	0,98	215	1,98	215	1,98
„ 597, popiołu 0,002843 *g* . .	129	1,03	124	0,98	220	2,04	214	1,97
„ 575, popiołu 0,00123 *g*. . .	128	1,02	124	0,98	221	2,05	218	2,02
Bez bibuły	128	1,02	—	—	220	2,04	—	—

Z liczb powyższych widzimy, że najlepszy gatunek jest № 595. Jednak i inne gatunki dają rezultaty, które zadowolić mogą warunki analiz w fabryce

Że nie tylko osad miedziowy, otrzymany z płynu Fehlinga przez działanie glukozy, da się łatwo i dokładnie cedzić, lecz również i miedź, otrzymana przez redukcyę przy pomocy lewulozy, a także cukru przemienionego, widocznem to będzie z poniższych doświadczeń. Przygotowano mieszaninę cukru z lewulozą w ilościach, odpowiadających 1% i 2% cukru przemienionego. W mieszaninach tych oznaczono cukier przemieniony metodami Stollego i Grzybowskiego. Otrzymano rezultaty następujące:

	Mieszanina 1%		Mieszanina 2%	
	mg Cu	% inwertu	*mg* Cu	% inwetu
Metoda Stollego . . .	130	1,04	222	2,06
	131	1,05	224	2,08
„ Grzybowskiego	123	0,98	213	1,96
	122	0,96	214	1,97

Następnie przygotowano mieszaniny cukru z cukrem przemienionym w ilościach $^1/_2$%, 1% i 2%. W mieszaninach tych oznaczono cukier przemieniony metodami Stollego i Grzybowskiego.

Otrzymano następujące rezultaty:

	Mieszanina 1/2% mg Cu	% inw.	% inwertu mg Cu	% inw.	% inwertu mg Cu	% inw.
Metoda Stollego . . .	80	0,51	128	1,02	210	1,93
	85	0,56	129	1,03	213	1,96
„ Grzybowskiego	75	0,45	127	1,00	214	1,97
	78	0,48	130	1,04	210	1,93

Opierając się na powyższych liczbach, możemy wyrazić zdanie, że nie należy obawiać się przechodzenia miedzi przez bibułę ilościową.

Co do kwestyi zwiększania się popiołów po spaleniu bibuły ilościowej, przez którą filtrowano płyn Fehlinga, to da się ona łatwo rozwiązać. Z kilkudziesięciu oznaczeń wynika, że ilość popiołów po spaleniu bibuły, przez którą filtrowano płyn Fehlinga, wynosi 0,0028 *g*. Należy więc liczbę tę wprowadzić w rachunek przy obliczaniu analizy.

W dalszym ciągu wykonano szereg porównawczych oznaczeń z metodami: Buissona-Duszskiego, Müllera, L. Grzybowskiego, Volharda, Stollego, Staněka, Pelleta i Herzfelda, opisanych w № 8 „Gazety Cukrowniczej".

Oznaczenia dokonano z czystym cukrem, do którego dodano glukozy w ilościach, odpowiadających zawartości 1/2%, 1% i 2% cukru przemienionego.

Rezultaty oznaczeń podane są w poniższej tabeli:

	1/2% cukru przem. mg Cu	% inwertu	1% cukru przem. mg Cu	% inw.	2% cukru przem. mg Cu	% inw.
Metoda Buissona-Duszskiego	78	0,48	124	0,98	203	1,85
	75	0,45	122	0,96	198	1,80
	75	0,45	124	0,98	202	1,85
Metoda Max-Müllera .	75	0,45	130	1,04	220	2,04
	75	0,45	126	1,00	221	2,04
	75	0,45	126	1,00	220	2,04
Metoda L. Grzybowskiego	80	0,51	126	1,00	219	2,03
	79	8,51	130	1,04	220	2,04
	80	0,51	130	1,04	220	2,04
Metoda Volharda . .	82	0,53	126	1,00	215	1,98
	82	0,53	130	1,04	218	2,02
	80	0,51	124	0,98	215	1,98
„ Stollego . . .	82	0,52	126	1,00	217	2,00
	80	0,51	130	1,04	220	2,04
	79	0,51	126	1,00	219	2,04
„ Staněka . . .	75	0,45	129	1,03	215	1,98
	75	0,45	130	1,04	210	1,93
	74	0,44	129	1,03	211	1,93
„ Pelleta . . .	75	0,45	124	0,98	210	1,93
	79	0,51	124	0,98	210	1,93
	75	0,45	123	0,96	211	1,93
„ Herzfelda . .	78	0,48	126	1,00	215	1,98
	79	0,50	128	1,02	216	1,98

Już z powierzchownego rzutu oka na powyższe liczby widać, że wszystkie próbowane metody dają liczby dostatecznie ścisłe dla celów technicznych. Nieznaczne różnice w ilościach miligramów miedzi można kłaść na karb błędów analitycznych. Metody powyższe mogą więc konkurować szybkością i dogodnością wykonania. Nam się wydaje najbardziej dogodną metoda L. Grzybowskiego. Jest ona szybką, bo usuwa wszelkie wyważania miedzi, a operowanie z kwasem normalnym jest niezwykle łatwe i dla każdego chemika bardzo dostępne. Przejście od koloru czerwonego do zielonego jest wyraźne i nie może powodować omyłek. Również dogodną jest metoda Buissona, notowana w opracowaniu Duszskiego. Reakcya końcowa podczas mianowania z podsiarczanem sodu jest bardzo wyraźna. Płyn mianowany $^1/_{20}$ podsiarczanu sodu jest stały i zmienia swoje miano w ciągu pierwszych dni po przygotowaniu. Następnie dłuższy czas może się przechowywać, nie tracąc miana. Pragnąc mieć odrazu stały nie zmieniający się podsiarczan sodu, wystarcza po rozpuszczeniu soli podsiarczan sodu gotować w ciągu godziny.

Dobre rezultaty daje metoda Stollego, jednak cyanek potasu jest zbyt silną trucizną, aby metodę tę zalecać do codziennych oznaczeń. Podczas mianowania zawsze daje się wyczuć zapach kwasu pruskiego. W dodatku miano cyanku potasu zmienia się w miarę stania i dlatego powinno być często kontrolowane.

Metoda Staněka i Pelleta pomnaża robotę przez konieczność wykonywania dwóch ważeń. Jakkolwiek metody te są względnie szybkie, jednak metody Grzybowskiego i Buissona są bardziej szybsze.

Metoda Volharda nie zasługuje na specyalne zalecanie, a to z tego względu, że wymaga dużej ilości płynów mianowanych. Płyny te nie są zbyt stałe i wymagają częstej kontroli.

O zaletach i wadach metody Herzfelda wiadomo każdemu cukrownikowi. Metoda ta zawsze zajmować będzie pierwsze miejsce, jako metoda do badań ścisłych i do porównawczych badań nad innemi metodami, dla codziennego jednak użytku jest zbyt uciążliwą.

Ponieważ w naszych laboratoryach fabrycznych metoda Grzybowskiego jest bardzo rozpowszechniona, życzyć więc należy słusznie, aby metoda ta znalazła szersze zastosowanie.

Dział analityczny w tej pracy wykonała p. dr Zofia Tennenbaum.

Jak oznaczać rafinozę w buraku cukrowym?

Podali

Dr. L. Nowakowski i J. Muszyński.

Powyższe pytanie stawia zawsze cukrownik, o ile ma do czynienia z burakami wysokopolaryzującymi. Pytanie to staje się zwłaszcza wtedy palącem, kiedy wskazywana z polaryzacyi ilość cukru nie odpowiada zważonemu cukrowi w worku i przyczyny nadmiernych strat upatrywane są w obecności ciał prawoskrętnych w buraku. Droga do wykazania rzeczywistych strat może być dwojaka: przez oznaczenie ciał prawoskrętnych w melasie i przez oznaczenie tychże ciał w buraku. Droga pierwsza stosowana jest powszechnie, lecz niekiedy staje się koniecznem oznaczenie ciał prawoskrętnych w buraku, a to w celu stwierdzenia, czy polaryzacya buraków przedstawia istotną ilość cukru. Wtedy posiadanie ścisłej i dokładnej metody oznaczania rafinozy, ewentualnie cukru rzeczywistego, staje się niezbędnem.

Dotychczasowe oznaczanie rafinozy w produktach cukrowniczych opiera się, jak to powszechnie wiadomo, na polaryzacyach bezpośredniej i inwersyjnej i wyliczenie rafinozy ze wzoru Herzfelda. Inne metody, metody chemiczne, rezultatów zadawalających nie dają. Do najbardziej obrobionych metod należy sposób Creydta, polegający na utlenianiu rafinozy przy pomocy kwasu azotowego i ważeniu produktu utlenienia, kwasu śluzowego. Metoda ta jest mało czuła, oprócz tego strącalność kwasu śluzowego zależną jest od obecności pewnych niecukrów, które wstrzymują krystalizacyę kwasu śluzowego.

Dla oznaczeń więc rafinozy w buraku posługiwać się musimy metodami optycznemi. Stwierdzenie powyższego faktu prowadzi do postawienia dwóch następujących pytań:

1) Jaka z metod oznaczania cukru w buraku najbardziej nadaje się do oznaczeń rafinozy?

2) Jak wpływa octan ołowiu?

W celu dania odpowiedzi na pierwsze pytanie, oznaczano rafinozę w buraku, posługując się metodą ekstrakcyi alkoholowej Scheiblera i następnie dygestyi wodnej na gorąco Pelleta.

Doświadczenia nad oznaczeniem rafinozy w buraku przy pomocy ekstrakcyi alkoholowej Scheiblera. Poniższe doświadczenia miały na celu stwierdzić, czy ekstrakcya alkoholowa nadaje się do oznaczeń rafinozy w buraku i jak wpływa octan ołowiu na polaryzacyę.

Oznaczenia dokonywano możliwie z jednakową miazgą, z dodatkiem i bez dodatku octanu ołowiu. Oprócz tego z dodatkiem oznaczonej ilości rafinozy i bez niej.

Przebieg doświadczenia był następujący:

Do 6-ciu ekstraktorów Sohxleta, oznaczonych №№ od 1 do 6 włącznie, odważono po dwunormalnym ciężarze miazgi buraczanej.

W ekstraktorze № 1 ekstrahowano miazgę bez octanu ołowiu i bez dodatku rafinozy.

Do ekstraktora № 2 dodano 20 cm^3 octanu ołowiu i ekstrahowano.

Do ekstraktora № 3 dodano 0,85% rafinozy i ekstrahowano bez octanu ołowiu.

Do ekstraktora № 4 dodano 0,85% rafinozy i 20 cm^3 octanu ołowiu.

Do ekstraktora № 5 dodano 1,70% rafinozy i ekstrahowano bez octanu ołowiu.

Do ekstraktora № 6 dodano 1,70% rafinozy i 20 cm^3 octanu ołowiu.

Po uskutecznionej ekstrakcyi oznaczano polaryzacyę bezpośrednią, poczem odbierano 75 cm^3 płynu ekstrakcyjnego, oddestylowano alkohol, dodawano wody, inwertowano kwasem solnym i oznaczano rafinozę.

Wyniki oznaczeń widoczne są z poniższych liczb:

	Dodano rafinozy %	Dodano octanu ołowiu cm^3	Polaryz. bezpośrednia	Polaryz. inwersyjna	Cukru podług Clergeta	Cukru ze wzoru na rafinozę	% rafinozy otrzymano	% rafinozy wyliczono
1	—	—	9,4	— 3,2	9,5	9,55	niema	—
2	—	20	8,8	— 2,47	8,5	8,32	0,26	—
3	0,85	—	10,87	— 2,4	—	9,15	0,75	0,85
4	0,85	20	10,5	— 1,33	—	8,00	1,35	0,85
5	1,70	—	12,5	— 1,47	—	9,08	1,72	1,70
6	1,70	20	11,4	— 0,53	—	7,59	2,06	1,70

Doświadczenie powyższe powtórzono i otrzymano następujące wyniki:

1	—	—	11,0	— 3,7	11,08	11,13	niema	—
2	—	20	10,9	— 3,53	10,88	10,86	+ 0,02	—
3	0,85	—	12,3	— 2,87	—	10,86	0,74	0,85
4	0,85	20	12,0	— 1,86	—	9,55	1,32	0,83
5	1,70	—	13,9	— 2,1	—	10,99	1,57	1,70
6	1,70	20	13,0	— 1,70	—	9,97	1,64	1,68

Przeglądając powyższe liczby, widzimy przedewszystkiem nierówne wyniki rafinozy. Najbardziej zgodne liczby z rafinozą dodaną otrzymaliśmy w oznaczeniach, w których nie dodawano octanu ołowiu. Oznaczenia zaś rafinozy z dawką octanu ołowiu zupełnie zawodziły. Zamiast np. 0,85% rafinozy otrzymywano 1,35 i 1,32; zamiast 1,70 otrzymywano 2,06, czyli z octanem

ołowiu otrzymywano zawsze większą ilość rafinozy. Nawet w oznaczeniach bez dawki rafinozy widzimy, że ekstrakcya alkoholowa bez octanu ołowiu nie wykazała rafinozy, taż sama miazga z octanem ołowiu wykazała 0,26% rafinozy. Dążąc do wykazania przyczyny tych nieoczekiwanych liczb, musimy zwrócić się do liczb pierwotnych, z których wyliczamy % rafinozy, t. j. do polaryzacyi bezpośredniej i polaryzacyi inwersyjnej. Znajdujemy tu nieoczekiwane zjawiska: Polaryzacye bezpośrednie bez octanu ołowiu są stale wyższe od polaryzacyi z octanem ołowiu, np. 9,4 i 8,8, w drugiej próbie 11,0 i 10,9. Że to nie jest przypadek, widocznem jest z dalszego zachowania się tychże polaryzacyi. Po dodaniu 0,85% i 1,70% rafinozy polaryzacye bezpośrednie zgadzają się z wyliczonemi, tylko przy oznaczeniach, przeprowadzonych bez octanu ołowiu, np. 10,87 powinno być $(9,4+0,85\times1,85)=10,97$; 12,5 powinno być $(9,4+0,85\times1,852)=12,54$; 12,3 powinno być 12,57; 13,9 powinno być 14,1. Natomiast liczby, otrzymane przy ekstrakcyi z octanem ołowiu, są znacznie mniejsze i bardzo nierównomierne, np. otrzymano 11,4 zamiast 11,94, różnica 0,5%; 12,0 zamiast 12,47, różnica 0,47; 13,0 zamiast 14,13, różnica 1,13%.

Nie chcąc nużyć czytelnika dalszymi wywodami, przy pomocy których doszliśmy do wniosku, powiemy odrazu: że przyczyną tego zjawiska jest powstawanie częściowo nierozpuszczalnych w alkoholu rafinozatów ołowiowych. Jest to znane już dawno zjawisko, że sole ołowiowe rafinozy w alkoholu są trudno rozpuszczalne, które, oczywiście, zmniejszają prawoskrętną polaryzacyę.

W celu upewnienia się odnośnie powyższego, przeprowadziliśmy następujące doświadczenie:

Do 4-ch kolbek po 200 cm^3 objętości №№ 1, 2, 3, 4 wlano po 10 cm^3 wodnego roztworu rafinozy (13 *g* : 100 cm^3). Do kolbki № 1 wlano alkoholu do kreski, do kolbki № 2 wlano 5 cm^3 octanu ołowiu i alkoholu do kreski, do kolbki № 3 wlano 15 cm^3 octanu ołowiu i alkoholu do kreski, do kolbki № 4 wlano 30 cm^3 octanu ołowiu i alkoholu do kreski. Zawartość każdej kolbki zagrzano, ostudzono, dopełniono alkoholem do kreski, przefiltrowano i spolaryzowano. Otrzymano wyniki:

Polaryzacya: № 1 + 3,6; № 2 = + 1,9; № 3 = + 0,4; № 4 = + 0,2.

Widzimy z tego, że octan ołowiu w roztworze alkoholowym zredukował polaryzacyę prawoskrętną do 0,2, co tylko na karb rafinozatów ołowiowych kłaść można.

Powyższa jednak reakcya, t. j. zmniejszanie się polaryzacyi prawoskrętnej, stoi w pozornej sprzeczności z otrzymywaniem większej ilości rafinozy przy octanie ołowiu, aniżeli bez octanu ołowiu. Jeżeli bowiem polaryzacya inwersyjna byłaby jednakową przy octanie ołowiu, jak i bez octanu ołowiu, to w rezultacie otrzymywalibyśmy polaryzacyę rafinozy mniejszą i % rafinozy byłby mniejszy. Tak jednak nie jest. Polaryzacya inwersyjna jest przy dawce octanu ołowiu stale mniejsza i to rażąco: Weźmy przykład: —3,2 i —2,47; — 2,4 i — 1,33; — 1,47 i — 0,53. Jak to można objaśnić? Wyjaśnienie tego zjawiska nie przedstawia trudności. Rafinozaty ołowiu, które stale częściowo

z ekstraktora Sohxleta przechodzą do płynu ekstrakcyjnego, jak również rozpuszczalne rafinozaty ołowiu, po dodaniu kwasu solnego rozkładają się. Powstaje chlorek ołowiu i rafinoza, która w następstwie inwertuje się i zwiększa polaryzacyę prawoskrętną, a tem samem zmniejsza polaryzacyę inwersyjną. Ilość przechodzących rafinozatów ołowiowych nie jest stałą, stąd też i liczby otrzymuje się różne.

Powyższe rozważania przekonywują nas wymownie, że przy oznaczeniu rafinozy metodą ekstrakcyi alkoholowej z octanem ołowiu otrzymuje się wyniki niezgodne z rzeczywistością. Ekstrakcya alkoholowa bez octanu ołowiu daje rezultaty bardziej pewne, jednak należy pamiętać o tem, że podczas 3-godzinnej ekstrakcyi ogrzewamy w temperaturze blizko 70° C. kwaśny płyn, który może powodować inwersyę cukru, przez co wskazania dla polaryzacyi bezpośredniej mogłyby się okazać za nizkiemi. Z tych więc względów ekstrakcya alkoholowa, jak i wogóle wszystkie metody alkoholowe do oznaczeń rafinozy w buraku nie nadają się.

Oznaczanie rafinozy z gorącej dygestyi wodnej Pelleta. Przy oznaczaniu rafinozy w melasach i innych produktach cukrowniczych obowiązuje zasada posługiwania się polaryzacyą inwersyjną płynu, nieklarowanego octanem ołowiu. Zasada ta tak jest silnie zespolona z kwestyą oznaczania rafinozy, że przenoszona bywa również przez niektórych badaczów i do oznaczeń rafinozy w buraku. Strohmer i Fallada [1]) w badaniach nad optycznie czynnemi ciałami w buraku posługiwali się następującą metodą: 4-normalny ciężar rozpuszczali w kolbce na 402,8 *cm*³, odbierali 50 *cm*³ do polaryzacyi bezpośredniej, dodawali octan ołowiu i polaryzowali. Następnie odbierali ponowne 50 *cm*³, inwertowali kwasem solnym, klarowali węglem kostnym bez dodatku octanu ołowiu i polaryzowali. Powyższa metoda dawała różnice między polaryzacyą bezpośrednią a cukrem podług Clergeta od 0,34 do 2,87%.

Duszskij, który również zajmował się kwestyą niecukrów optycznie czynnych w buraku, posługiwał się do inwersyi płynem, sklarowanym octanem ołowiu.

Kwestya więc wpływu octanu ołowiu na oznaczenie rafinozy w buraku jest otwartą.

Mniemamy, że wprowadzenie zasady przy oznaczeniu rafinozy w melasie do oznaczenia rafinozy w buraku nie może być wolne od zarzutów. Melas jest produktem, otrzymanym z soków buraczanych oczyszczonych, płyn zaś dygestyjny z buraka, nieklarowany octanem ołowiu, zawiera pewną ilość ciał optycznie czynnych, które, z góry powiedzmy, muszą wywierać pewien wpływ na oznaczenie rafinozy.

Mając powyższe na uwadze, przeprowadziliśmy szereg oznaczeń rafinozy w miazdze buraczanej z rozmaitemi ilościami octanu ołowiu i bez klarowania octanem ołowiu, jak również z dawką rafinozy i bez niej,

Podczas wykonywania doświadczeń przekonaliśmy się, że miazga buracza-

¹) Zeitschrift der Zuckerindustrie in Böhmen. Rok XXXV, str. 68.

na, otrzymana z jednego buraka po najdokładniejszem wymieszaniu nie dawała jednakowych polaryzacyi. Pragnąc więc uchronić się od przypadkowych błędów doświadczenia, przeprowadzaliśmy w ten sposób, że do każdego doświadczenia mieliśmy jedną i tę samą miazgę, gdyż operowaliśmy z miazgą z jednej kolbki. Sposób przeprowadzenia doświadczeń był następujący:

Odważano 2-normalny ciężar do kolbki na 201,2 cm^3, zalewano wodą, dodawano octan ołowiu i przeprowadzano dygestyę Pelleta. Po ostudzeniu i domarkowaniu do kreski, odbierano pipetą z górnej warstwy 50 cm^3, filtrowano przez sączek do kolbki na 100 cm^3. Po przemyciu filtra domarkowano do kreski i polaryzowano. Z pozostałej ilości przesączu odbierano 75 cm^3 do kolbki na 100 cm^3, inwertowano kwasem solnym i wyliczano rafinozę na 1 ciężar normalny. Do pozostałej ilości, t. j. do 150 cm^3 dodawano 1,13% rafinozy, dopełniano wodą do kreski, przeprowadzano dygestyę, polaryzowano i odbierano 75 cm^3 płynu do polaryzacyi inwersyjnej. Z liczb otrzymanych wyliczano rafinozę w stosunku procentowym.

Wyniki oznaczeń podane są w poniższej tabelce:

№	Dodano octanu ołowiu na 1 ciężar normalny cm^3	Polaryzacya bezpośrednia P %	Polaryzacya inwersyjna I	Cukru ze wzoru rafinozowego Z %	Rafinozy otrzymano R %	Dodano rafinozy r %	Polaryzacya bezpośrednia P_1 %	Polaryzacya inwersyjna I_1	Cukru ze wzoru rafinozowego Z_1 %	Rafinozy otrzymano R_1 %	Rafinozy wyliczono r_1 %
1	10	21,4	−7,20	21,65	niema	1,13	23,33	—5,77	21,13	1,13	1,13
2	10	16,2	—5,34	16,26	niema	2,26	19,39	—3,11	15,55	2,07	2,26
3	10	15,6	—5,06	15,56	+0,02	3,39	21,86	—1,69	15,36	3,51	3,37
4	5	20,3	−6,40	20,03	+0,15	1,13	22,59	−5,43	20,27	1,25	1,28
5	5	20,5	—6,00	19,67	+0,45	2,26	25,06	—4,53	20,70	2,35	2,71
6	2,5	19,4	—6,00	19,00	+0,22	1,13	20,79	−4,89	18,53	1,22	1,35
7	2,5	19,7	−6,00	19,18	+0,28	2,26	22,73	—3,73	18,33	2,38	2,54
8	1	24,8	—5,74	21,99	+1,52	1,13	26,33	—4,80	21,80	2,45	2,65
9	10	18,2	—6,00	18,27	niema	—	—	—	—	—	—
10	1	19,45	—4,30	17,00	+1,32	—	—	—	—	—	—
11	0	20,5	—5,00	18,48	+1,09	1,06	23,00	—3,88	18,67	2,34	2,15

Niektóre pozycye tej tablicy wymagają objaśnień. Doświadczenie, objęte №№ 9 i 10, wykonane jest z miazgą z jednego buraka. Do jednej kolbki dodano na dwunormalny ciężar 20 cm^3 octanu ołowiu i rafinozy nie wykryto, do drugiej kolbki dodano na dwunormalny ciężar 2 cm^3 i znaleziono rafinozy 1,32%.

Doświadczenie, objęte № 11, przeprowadzono w następujący sposób: Przeprowadzono dygestyę bez octanu ołowiu, do polaryzacyi bezpośredniej wzięto 50 $cm^3 = 1/2$-normalnemu ciężarowi w kolbce na 100 cm^3 i dodano 2 cm^3

octanu ołowiu, polaryzacyę inwersyjną wykonano bez octanu ołowiu i znaleziono rafinozy 1,09%. Inne pozycye nie wymagają specyalnych wyjaśnień.

Z liczb zamieszczonych widzimy, że ilość dodanej rafinozy wszędzie da się wyliczyć, uwzględniwszy rafinozę, znajdującą się w buraku.

Natomiast interesujące liczby otrzymano przy różnych dawkach octanu ołowiu. Przy dodaniu 10 cm^3 octanu ołowiu na normalny ciężar miazgi rafinozy nie znaleziono, przy 5 cm^3 octanu ołowiu znaleziono już 0,15 i 0,45% rafinozy, przy 2,5 cm^3 znaleziono 0,22 i 0,28%, przy 1 cm^3 octanu ołowiu już znaleziono 1,52% rafinozy. Jeżeli zaś oznaczalibyśmy rafinozę według zasad przyjętych dla melasu, t. j. z klarowaniem octanem ołowiu dla polaryzacyi bezpośredniej i bez dodatku octanu ołowiu dla polaryzacyi inwersyjnej, to mielibyśmy rafinozy 1,09%, gdy tymczasem po sklarowaniu octanem ołowiu płynu inwersyjnego ilość rafinozy równałaby się 0. Wszystkie te oznaczenia robiono z burakami, pochodzącymi z jednej plantacyi, wyrywanymi z ziemi w jednym czasie.

Liczby te są bardzo znamienne, wskazują one bardzo wyraźnie, że metoda oznaczania rafinozy w melasie nie da się zastosować bez zmiany do buraka cukrowego. Metoda, zdaniem naszem, powinna być zmieniona w tym duchu, że do polaryzacyi inwersyjnej należy używać płyn z gorącej dygestyi wodnej Pelleta z dodatkiem octanu ołowiu. W naszych doświadczeniach 10 cm^3 octanu ołowiu na 1 ciężar normalny wystarczało. W tych więc granicach należy, zdaniem naszem, pracować.

Przy stosowaniu wodnej dygestyi gorącej do oznaczeń rafinozy nie należy obawiać się powstawania rafinozatów ołowiu, naturalnie, o ile octanu ołowiu nie stosujemy w dużym nadmiarze. Poucza nas następujące doświadczenie:

Do pięciu kolbek na 100 cm^3, oznaczonych №№ 1, 2, 3, 4 i 5, dodano po 10 cm^3 wodnego roztworu rafinozy.

Do kolbki № 1 dodano 10 cm^3 roztworu rafinozy i wody do kreski.

„ „ 2 „ 5 „ octanu ołowiu i wody do kreski.

„ „ 3 „ 10 „ „ „ „

„ „ 4 „ 15 „ „ „ „

„ „ 5 „ 20 „ „ „ „

Po wymieszaniu płyn spolaryzowano.

Otrzymano następujące wyniki:

	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5
Polaryzacya bezpośrednia . .	3,8	3,7	3,55	3,60	3,60
„ inwersyjna . . .	1,87	1,73	1,67	1,87	1,80

Z powyższego widzimy, że o ile powstają rafinozaty, to w minimalnych ilościach, które mogą być również omyłką polarymetryczną, gdyż różnica w polaryzacyach dochodzi do 0,2.

Zalecając metodę gorącej dygestyi wodnej z dostateczną ilością octanu ołowiu do oznaczeń rafinozy, musimy liczyć się z zarzutem, według którego

dawka octanu ołowiu może wstrzymywać inwersyjną zdolność kwasu solnego, który częściowo wchodzi w połączenie z ołowiem i w rezultacie mamy mniejszą ilość kwasu solnego do inwersyi, aniżeli wymaga tego metoda Herzfelda. Zarzut ten ma tylko pozory słuszności. Przekonywa nas następujący rachunek: W 5 cm^3 kwasu solnego o cięż. wł. 1,19 znajduje się chlorowodoru 1,55 *g*. W 10 cm^3 octanu ołowiu znajduje się 0,220 *g* PbO (oznaczono ilościowo). Z przeliczenia równoważnych ilości wypadnie, że 0,220 *g* PbO zabierze zaledwie 0,07 *g* HCl, czyli do inwersyi pozostaąie jeszcze 1,48 *g* HCl, co jest ilością, aż nazbyt wystarczającą do przeprowadzenia całkowitej ilości cukru i rafinozy.

Przeprowadzone przez nas oznaczenia polaryzacyi bezpośredniej i inwersyjnej z różnemi ilościami octanu wykazały, że spadek polaryzacyi inwersyjnej dopiero zaczynał się przy dodaniu 70 cm^3 octanu ołowiu. Sądzimy więc, że tego zarzutu poważnie traktować nie należy. Przy dawce zwykle używanej można być pewnym, że kwasu solnego wystarczy do przeprowadzenia całkowitej inwersyi.

Streszczenie wyników. Doświadczenia powyższe wykazały:

1) Dla oznaczenia rafinozy w buraku posługiwać się należy gorącą dygestyą wodną Pelleta, przeprowadzoną z octanem ołowiu. Polaryzacyę inwersyjną wykonywać należy z płynu dygestyjnego, sklarowanego octanem ołowiu. Oznaczenie rafinozy z płynu dygestyjnego, nieklarowanego octanem ołowiu, prowadzi do nieprawdopodobnie wysokich ilości rafinozy.

2) Oznaczenie rafinozy metodą ekstrakcyi alkoholowej nie jest właściwe, powstają bowiem rafinozaty ołowiu, które zmniejszają polaryzacyę prawoskrętną, zmniejszają nieproporcyonalnie polaryzacyę lewoskrętną, wskutek czego otrzymują się zaduże wyniki dla rafinozy.

O gatunku siarki, niezdatnej do użytku cukrowniczego.

W roku bieżącym w jednej z cukrowni Królestwa Polskiego znaleziono kilka worków siarki, która w piecyku zapalała się bardzo trudno. Podczas dalszej obserwacyi zauważono, że siarka paliła się bez porównania mniej energicznie, niż zwykła, a po spaleniu się pozostawiała spore ilości osadu koloru brunatnego, o konsystencyi twardej. Osad zapychał komunikacye, co powodowało konieczność czyszczenia piecyka, a co za tem idzie i przerwę w siarkowaniu.

Samo siarkowanie tym gatunkiem siarki było utrudnione, t. j., zachowując zwykłe warunki siarkowania, zużywało się więcej czasu na odsiarkowanie soku, aniżeli przy użyciu zwykłej siarki. Bliższych objaśnień odnośnie zachowania się omawianego gatunku udzielić niepodobna, gdyż gatunku tego, jak

wspomniano wyżej, było zaledwie kilka worków, a ponieważ natrafiono na nie przypadkowo, obserwacyi też nie robiono metodycznie, wobec tego takie szczegóły, jak wysokość procentu kwasu siarkawego, zachowanie się soku podczas przerobu i t. d., z konieczności uszły uwagi pracujących.

Gatunki siarki zwykłej *A*, omawianej *B* i osadu z piecyka *C* zanalizowano.

Siarka *B* różniła się od zwykłej *A* w kolorze. Kolor był brudno-żółty i bezpośrednio na oko można było odróżnić od siarki zwykłej, która, jak wiadomo, jest jasno-żółtego koloru.

Analizy siarki i osadu dały następujące liczby:

	Siarka *A*	Siarka *B*	Osad z piecyka
Wody	0,06%	0,07%	—
Popiołu	0,06%	0,54%	1,40%
Siarki	99,87%	98,74%	97,70%
Ciał bitumicznych	—	0,65%	0,90%.

Rozbierając poszczególne składniki siarki, widzimy, że w siarce *B* znajduje się znaczna ilość popiołów, a przedewszystkiem ciał bitumicznych. Ponieważ siarka zwykła, t. j. sycylijska, jest chemicznie czystą, dziwnem więc nam wydawał się skład chemiczny siarki *B*. Objaśnienie tego znajdujemy w opisach, dotyczących technologii siarki.

W handlu istnieją dwa gatunki siarki. Siarka sycylijska, którą używamy w cukrownictwie i siarka otrzymywana podczas suchej destylacyi węgla. Siarka ta zbiera się w chłodzących kanałach, przeznaczonych dla oziębiania gazu świetlnego. Po przerafinowaniu siarka idzie do handlu. Siarka, jak wiadomo, posiada, w wysokim stopniu własności allotropijne, t. j. zmienne własności fizyczne przy jednakowym składzie chemicznym. Najwidoczniej więc siarka *B* pochodzi właśnie z tego źródła, a podczas rafinowania ulega częściowo allotropii. Charakterystyką siarki, pochodzącej z węgla, jest pozostawianie przy spalaniu niespalonych części węgla. Siarka *B* pozostawiała podczas spalania znaczne ilości grafitu. Ta własność jest najlepszą reakcyą dla przekonania się odnośnie do gatunku siarki.

Osad w piecyku, jak analiza wskazuje, był stopioną siarką, która już w warunkach fabrykacyi cukru nie chciała się palić. Siarka tu uległa dalszym przeobrażeniom fizycznym. Zmieniła kolor, konsystencyę, punkt zapłonienia. Jednem słowem, zbliżała się do własności siarki czerwonej.

Reasumując powyższe, przypuścić należy, że siarka *B* pochodzi z węgla i że siarka taka niezdatna jest do użytku cukrowniczego. Dla jakościowej analizy wystarcza spalać siarkę w tygielku przykrytym i przekonać się, czy nie pozostawia niespalonych części węgla.

Powyższy wypadek zdarzył się u nas, zdaje się, po raz pierwszy, dlatego opisujemy go możliwie szczegółowo. Wypadek ten przekonywa nas wymownie o niezbędności analizowania naszych materyałów pomocniczych.

Dr. L. Nowakowski.

Analizy węgla kamiennego, wykonane w roku 1910.

Podał Dr L. NOWAKOWSKI.

W r. 1910 Centralne Laboratoryum Cukrownicze wykonało 60 analiz węgla kamiennego. Jak widać z załączonej poniżej tablicy, węgle pochodziły z kopalń Zagłębia Dąbrowieckiego, z kopalń śląskich, angielskich i donieckich.

Podane analizy są materyałem do charakterystyki naszych węgli. Łącznie z analizami wykonanemi w r. 1907, ogłoszonemi w XXIX tomie, str. 321 Gazety Cukrowniczej, następnie w r. 1908 (Gaz. Cukr. tom XXXI, str. 409) i w r. 1909 (Gaz. Cukr. t. XXXIII, str. 309), mamy już 142 analizy węgla, pochodzecego z kopalń Zagłębia Dąbrowieckiego, 5 analiz węgla z kopalń śląskich, 7 z kopalń angielskich, 16 z kopalń donieckich i 3 z kopalń syberyjskich.

Metody analiz ogłoszone były w t. XXIX, str. 321 Gaz. Cukr. Sposób otrzymywania prób do analizy ogłoszony był w t. XXXIII, str. 309 Gazety Cukrowniczej.

Węgiel z kopalń Zagłębia Dąbrowieckiego.

№ porządkowy	Kopalnia	Gatunek	Data rok 1910	% wilgoci	Popiołów		Siarki lotnej	Użytkowa ciepłodajność	
					w węglu wilgotnym	w węglu suchym		w węglu wilgotnym	w węglu suchym
1	Grodziec	gruby	9—VII	12,32	3,14	3,58	1,72	6103	7035
2	„	orzech II	20—VIII	10,46	4,85	5,41	0,89	6145	6931
3	„	orzech II	21—VII	10,85	6,35	7,12	1,31	6034	6833
4	Renard	orzech	31—VIII	9,72	4,11	4,55	0,99	6294	7029
5	„	orzech	15—III	11,77	5,57	6,31	0,87	6124	7010
6	„	kostka I	22—X	9,40	6,78	7,48	—	6277	6984
7	„	orzech	12—II	8,67	7,90	8,58	1,27	6109	6740

№ porządkowy	Kopalnia	Gatunek	Data rok 1910	% wilgoci	Popiołów		Siarki lotnej	Użytkowa ciepłodajność	
					w węglu wilgotnym	w węglu suchym		w węglu wilgotnym	w węglu suchym
8	Renard	orzech	20—V	10,31	7,43	8,28	0,72	5815	6544
9	„	orzech	1—VI	9,44	6,17	6,81	0,68	5992	6451
10	Saturn	orzech I	8—X	6,94	11,41	12,26	—	6486	6978
11	„	orzech	8—X	7,84	8,10	8,79	—	6267	6847
12	„	orzech	11—VIII	8,14	8,65	9,41	—	6231	6831
13	„	orzech	8—X	5,44	10,56	11,17	—	6336	6733
14	„	orzech	23—VIII	9,02	9,29	10,21	—	5958	6602
15	„	—	8—X	7,56	9,46	10,24	—	5913	6449
16	„	miał	20—VIII	7,71	11,74	12,72	—	5848	6382
17	„	miał	21—VII	6,03	11,90	12,66	—	5957	6375
18	„	miał	4—XI	10,39	16,92	18,88	—	5562	6269
19	„	miał	22—XI	9,09	14,45	15,89	—	5549	6159
20	„	miał	8—X	10,36	13,27	14,80	—	5453	6145
21	„	miał	25—XII	7,76	15,98	17,32	—	5538	6050
22	„	miał	20—VII	6,45	17,02	18,21	—	5422	5840
23	„	miał	20—XII	9,15	19,34	21,29	—	5185	5762
24	Rudolf	orzech	7—V	11,54	9,32	10,53	0,89	5733	6550
25	„	orzech	16—IV	9,70	10,75	11,84	0,92	5763	6407
26	„	orzech	11—II	9,53	12,84	14,19	1,51	5676	6328
27	„	pospółka	12—III	9,64	11,89	13,16	1,17	5720	6387
28	„	orzech	20—V	8,12	12,14	13,21	1,30	5758	6315
29	Paryż } Niwka }	orzech pospółki (1:1)	24—XI	12,52	13,58	15,52	—	5310	6145
30	Feliks i Kazimierz	miał prima	27—XII	10,30	13,41	14,10	—	5586	6289
31	Milowice	miał	21—XII	14,06	19,54	22,73	—	4730	5504

Kopalnie śląskie.

1	Brandenburg	orzech	1—III	3,33	4,88	5,05	—	7333	7605
2	„	orzech	22—X	4,81	8,88	9,33	—	6840	7215
3	„	orzech II	16—VI	2,78	8,92	9,17	—	6773	6985
4	Königsgrube	kostka	20—VIII	5,81	4,61	4,89	1,31	6888	7346
5	„	kostka	22—X	4,33	8,31	8,69	—	6892	7230
6	„	orzech	24—V	5,58	6,95	7,36	1,28	6456	6870
7	„	orzech	1—VI	6,51	9,09	9,72	0,92	6211	6682
8	Ferdynand	kostka I	22—X	7,20	4,94	5,32	—	6695	7258

№ porządkowy	Kopalnia	Gatunek	Data rok 1910	% wilgoci	Popiołów w węglu wilgotnym	Popiołów w węglu suchym	Siarki	Użytkowa ciepłodajność w węglu wilgotnym	Użytkowa ciepłodajność w węglu suchym
9	Ohcim	orzech	25—XI	5,56	8,82	8,70	1,10	6689	7127
10	„	„	28—X	5,91	8,40	8,93	0,54	6683	7090
11	„	„	30—VII	6,42	11,79	12,59	1,29	6274	6742
12	„	„	11—VI	6,20	11,81	12,59	0,99	6277	6729
13	„	„	30—IV	4,72	8,21	8,61	1,33	6272	6610
14	„	„	2—VII	5,77	12,68	13,46	0,91	6174	6587
15	„	„	31—VIII	5,24	13,64	14,39	1,53	6196	6569
16	„	„	27—IX	6,03	13,41	14,27	0,57	6106	6553
17	„	„	5—IV	5,23	13,12	13,84	1,21	6110	6478
18	„	miał	25—II	5,01	18,39	19,36	0,99	5772	6106
19	Hildebrandt	kostka I	29—XII	3,01	7,57	8,02	0,58	7167	7408
20	„	orzech	2—XII	2,72	12,38	12,61	0,77	6845	7053
21	„	„	20—VIII	2,33	10,06	10,30	1,18	6978	7158
22	„	„	27—IX	2,57	12,78	13,12	0,64	6700	6892
23	„	„	27—X	2,27	15,17	15,52	0,53	6539	6704
24	Luisen grube	kostka	15—XII	3,16	6,34	6,55	—	7272	7528
25	„	„	15—XII	3,23	8,38	8,66	—	7199	7459

Kopalnie angielskie.

1	Cyfartha	gruby	31—I	0,75	7,23	7,29	1,20	7660	7722
2	Denington	„	31—X	6,36	6,50	6,78	—	7006	7520
3	Matrius	„	31—X	13,28	5,05	5,82	—	6220	7254
4	Yorkshire Steam-Coal	„	20—VIII	13,60	5,70	6,59	—	6090	7130
5	Ferndale	miałki	31—I	0,79	13,69	13,79	1,17	7031	7092

Kopalnie donieckie.

1	Szczerbinowiecka	myty	22—X	3,61	5,70	5,91	—	7501	7804
2	Prochorowska	„	17—XI	4,13	8,85	9,15	—	7476	7749
3	Ałmaznaja } Czumakowo }	2 cz. mie- 1 cz. szanina	18—X	1,61	8,41	8,55	—	7609	7743

DZIAŁ ANALITYCZNY.

W roku sprawozdawczym wykonano 332 analizy oraz sprawdzono 33 przyrządy fizyczne, używane w cukrownictwie.

Statystyka analiz dzieli się na następujące pozycye:

Analiz	cukrowniczych	wykonano	43
„	węgla	„	124
„	torfu	„	41
„	smarów	„	33
„	nawozów sztucznych	„	21
„	wody	„	14
„	gliny	„	1
„	pasz	„	6
„	kamienia wapiennego	„	4
„	wapna	„	8
„	matalurgicznych	„	4
„	siarki	„	2
„	węgla kostnego	„	3
„	kwasów mineralnych	„	9
„	cegieł ogniotrwałych	„	3
„	różnych	„	16

Oprócz tych sprawdzono:

Cukromierzy Brix'a	30
Piknometr	1
Kalorymetr	1
Razem	364

Analizy cukrownicze. Statystyka analiz cukrowniczych rozbija się na następujące pozycye:

Melasów analizowano	15
Cukrzyc	5
Buraków (oprócz próbnych)	8
Sok gęsty	1

Błot saturacyjnych	2
Szlempa z separacyi strontowej	1
Podsiarczyn wapniowy „redo“	1
Talite, środek ułatwiający krystalizacyę cukru	1
Badania nad praską Wolskiego	1
Osady z saturacyi siarkowej	1
Ultramaryn	6
Łój saturacyjny	1

Z powyższych analiz przytaczamy bardziej charakterystyczne:

Rafinoza w burakach. W ubiegłej kampanii roku 1910/11 przysłano buraki z trzech cukrowni, które wykazywały 0,25, 0,21, 0,22% rafinozy. W melasach, pochodzących z tych buraków, znajdywano rafinozy 2,44% 3,53%, 2,8%.

Sądząc z wiadomości z „pasków“ i luźnych wiadomości drogą prywatną zdobytych, obecność rafinozy w burakach w ubiegłej kampanii nie ograniczyła się do trzech wyżej wspomnianych wypadków, lecz, zdaje się, większość cukrowni odczuwała to niepożądane zjawisko.

Przyczynek do porównawczego działania podsiarczynów i siarkowania. W ubiegłej kampanii w jednej z cukrowni, siarkującej soki półgęste, tytułem próby redozowano tam sok ½ gęsty. Osady, jakie powstają w soku, były przesłane do analizy do Laboratoryum naszego. Byliśmy więc w posiadaniu osadu, otrzymanego na cedzidłach Proksza przez siarkowanie soku i osadu, otrzymanego przez działanie „redo“. Osady nie były wysładzane. Analizy były następujące:

	Osad po redozowaniu	Osad po siarkowaniu
Wody	1,14%	1,47%
Pozostałość po wyprażeniu	22,78%	33,71%
Tlenku wapnia (CaO)	18,22%	22,74%
Bezwodnika kwasu węglowego (CO_2)	13,50%	16,40%
„ „ siarczanego (SO_3)	4,61%	15,36%
Azotu	0,22%	0,31%
Związków pektynowych	0,43%	0,17%
Cukrzanów	nie znal.	nie znal.

Analizy ultramaryny.

Poniżej zamieszczamy 5 próbek ultramaryn, oznaczonych w tabeli numerami I, II, III, IV, V.

№ I oznacza ultramarynę, pochodzącą z fabryki Kinowiowskiej d-ra Wegi, marki: Extra Fine, Z. U. C., Goldener Stern.

№ II oznacza ultramarynę z tejże fabryki marki N. A. R.

№ III oznacza ultramarynę z tejże fabryki marki Z. D.

№ IV oznacza ultramarynę, pochodzącą z fabryki Destrée et Comp. w Haren w Belgii.

№ V przysłano z cukrowni bez podania fabryki i marki.

Wyniki analizy były następujące:

	I	II	III	IV	V
Wody	1,07	1,19	1,23	1,0	0,56
Ciężar właściwy	2,325	2,380	2,352	2,325	2,273
Siarkowodoru wolnego . . .	0,003	0,005	0,005	0,018	0,017
Siarkowodoru ogólnego . . .	4,624	4,38	4,47	4,15	4,08
Barwa . . .	niebieska ze słabym odcieniem fioletow.	niebieska	niebieska	niebieska ze słabym odcieniem fioletow.	niebieska mocna

	Przezr. cieczy w *mm*	Wielkość osadu w *mm*	Przezr. cieczy w *mm*	Wielkość osadu w *mm*	Przezr. cieczy w *mm*	Wielkoś osadu w *mm*	Przezr. cieczy w *mm*	Wielkość osadu w *mm*	Przezr. cieczy w *mm*	Wielkość osadu w *mm*
Po 1 godz. .	3	$^1/_2$	$2^1/_2$	2	$2^1/_2$	1	3	1	2	0,5
„ 2 „ . .	7	$1^1/_2$	7	2	6	2	7	2	3	1,0
„ 3 „ . .	7	2	7	$2^1/_2$	7	3	9	$2^1/_2$	4	1,5
„ 24 „ . .	25	5	20	4	20	4	35	5	10	3,0

Sok saturowany z buraków nadmiernie wyrosłych, pędzonych na nawozach ludzkich. Do jednej z cukrowni Królestwa nadeszła znaczniejsza partya buraków wagi korzenia ± 900 gramów, pochodzących z plantacyi położonych obok fortecy Iwangrodzkiej, z której zużytkowane były nawozy ludzkie. Ponieważ w tymże czasie w rzeczonej fabryce zauważono utrudnione gotowanie w warniku oraz konstatowano 0,2 soli wapniowych w cukrzycy, przypuszczano, że sole wapniowe pochodziły właśnie z rzeczonych buraków.

Polecono więc nam przeprowadzić drogą laboratoryjną dwie saturacye i oznaczenie soli wapniowych w soku po drugiej saturacyi.

Pierwszą saturacyę ukończono przy alkaliczności 0,12.
Drugą „ „ „ „ 0,03.
Sok po II saturacyi zawierał Bx. 17,8, cuk. 16,56, czyst. 93,03.
Soli wapniowych znaleziono 0,004.

Z powyższego wynika, że ilość soli wapniowych pochodziła z odcieków lub wsypki, nie zaś z buraków.

Powszechne mniemanie, że w sokach, pochodzących z wybujałych buraków, oczekiwać należy dużych ilości soli wapniowych, przez powyższe doświadczenie jest silnie zachwiane.

Łój saturacyjny, wyrabiany przez fabrykę chemiczną „Praga“. W roku ubiegłym fabryka chemiczna „Praga“ rozesłała do naszych fabryk cukru próbki łoju saturacyjnego, ofiarowując takowy po cenie rb. 6,00 za pud.

Analiza łoju była następująca:

Liczba zmydlenia 15,6
Olejów mineralnych 63,3
Popiołów . . . . 0,01.

Powyższa analiza wykazuje, że łój, ofiarowywany przez fabrykę chemiczną „Praga“, składał się z mineralnego tłuszczu przeszło 60% i właściwego łoju 40%. Ponieważ w saturacyi czynnym jest tylko łój zwierzęcy, tłuszcz zaś mineralny zachowuje się obojętnie, wnosić należy, że cena za łój jest wygórowaną.

Talité. Firma Lehman i Voss w Hamburgu nadesłali preparat, ułatwiający gotowanie i krystalizacyę cukru. Preparat ten, nazwany talité, według naszej analizy jest solą sodową kwasu krzemo-fluorowodorowego o wzorze Na_2SiF_6. Dalsze studya nad tym preparatem są w biegu.

Farbka anilinowa niebieska do barwienia cukru, proponowana przez Ryską Fabrykę Farb, według naszych doświadczeń nie jest zdatną do użytku cukrowniczego, ponieważ w alkalicznych roztworach, a więc także pod wpływem działania wapna przybiera barwę czerwoną.

Analizy węgla. podane są na str. 22 i w № 16 Gazety Cukrowniczej.

Analizy smarów. Poniżej przytaczamy analizy smarów, dokonane dla cukrowni i innych fabryk. W kilku już sprawozdaniach z rzędu zamieszczamy analizy smarów, wykonane u nas Wyniki analiz dały możność już wypowiedzieć szereg uwag odnośnie gatunków smarów naszych. Ograniczymy się więc na razie do podania wyników analiz i omówienia niektórych nowych szczegółów, wynikłych z dokonanych świeżo analiz.

Oleje mineralne.

№ porządk.	Nazwa smaru	Ciężar właściwy	Punkt zapłonienia °C.	Punkt zapalności °C.	Smarność	Kwasy mineralne	Kwasy organiczne	Popioły	Mechaniczne zanieczyszcz.	Oleje bitumiczne	Oleje smoliste
1	Oleonafta . . .	0,9221	122	173	2,76 (100° C.)	nic	0,040	0,080	0,127	—	—
2	„	0,9076	206	243	6,37 (50° C)	„	0,012	0,008	0,131	0,33%	—
3	„	0,9074	199	227	5,00 (50° C.)	„	0,016	0,007	—	—	—
4	„	0,9007	166	204	2,92 (50° C.)	„	0,024	0,009	0,022	4,76	—
5	„	0,9043	205	236	1,69 (100° C.)	„	0,020	0,010	—	—	—
6	„	0,9072	207	237	5,43 (50° C.)	„	—	nic	nic	—	—
7	Olej cylindrowy .	0,9234	257	304	4,73 (100° C.)	„	0,052	0,049	0,016	55,80	—
8	„	0,9235	298	354	8,20 (100° C.)	„	0,024	0,254	0,031	80,20	—
9	„	0,9178	277	311	4,49 (100° C.)	„	0,036	0,130	0,135	61,82	—
10	„ do pary przegrz.	0,9151	276	317	3,11 (100° C.)	„	0,032	0,180	0,083	61,66	—
11	„	0,9063	312	338	5,92 (100° C.)	„	0,024	0,052	—	—	—

№ porządk.	Nazwa smaru	Ciężar właściwy	Punkt zapłonienia °C.	Punkt zapalności °C.	Smarność	Kwasy mineralne	Kwasy organiczne	Popioły	Mechaniczne zanieczyszcz.	Oleje bitumiczne	Oleje smoliste
12	Olej cylindrowy.	0,8852	320	356	7,03 (100° C.)	nic	0,016	0,130	0,047	88,11	0,112
13	„ Wapor	0,9179	268	309	3,88 (100° C.)	„	0,024	0,116	0,068	69,08	0,020
14	„	0,9227	238	301	4,03 (100° C.)	„	0,020	0,029	0,390	70,21	0,050
15	„ Furol	0,8608	246	299	4,06 (50° C.)	„	—	0,200	—	—	—
16	„ S. W.	0,8993	285	327	3,96 (100° C.)	„	0,020	0,020	nic	—	—
17	„	0,9033	285	331	5,00 (100° C.)	„	0,028	0,070	„	—	—
18	Olej do turbin parowych . . .	0.8702	200	230	2,74 (50° C.)	„	0,012	nic	„	nic	nic
19	„	0,9069	204	247	5,20 (50° C.)	„	0,016	0,010	„	3,40	„
20	„	0,9076	209	239	6,06 (50° C.)	„	0,008	0,070	„	52,86	„
21	„	0,9069	208	254	5,80 (50° C.)	„	0,010	0,010	„	42,42	„
22	Smar Etna Engina	0,9049	210	231	4,37 (50° C.)	„	0,012	0,020	„	—	—
23	Smar do dynamomaszyn Oil. E.	0,8687	198	223	1,32 (100° C.)	„	0,020	nic	„	—	—
24	Maszynowy v. t.	0,8735	188	210	3,48 (100° C.)	„	0,016	„	„	—	—

Oleje roślinne.

№ porządk.	Nazwa smaru	Ciężar właściwy	Punkt zapłonienia °C.	Punkt zapalności °C.	Smarność	Popioły	Kwasy mineralne	Kwasy organiczne	Mechaniczne zanieczyszcz	Liczba zmydlenia	Oleje niezmydlające
1	Malaga	0,9128	269	330	3,49 (50° C.)	0,030	nic	0,629	—	191	42%[1]
2	Olej rzepakowy .	0,9009	—	—	2,60 (50° C.)	0,012	—	0,492	—	105	—
3	Olej rycynowy .	0,9620	297	313	2,54 (100° C.)	0,020	nic	0,164	—	157	—
4	Smar Tovote'a .	—	—	—	—	4,330	—	0,110	—	Mydła 9,19	Wody 9,05

[1] Liczba podana 29,9.

Z powyższych analiz wynika, jak różnorodne gatunki oleonafty znajdują się w handlu. Punkty zapłonienia wahają się od 122° do 207°; znaczne również wahania znajdujemy w smarnościach smarów. Jeszcze raz fakt ten świadczy o tem, że analiza oleonafty jest niezbędną.

Bardziej skomplikowaną kwestyą jest użycie smarów cylindrowych, zwłaszcza do pary przegrzanej. Nauka w tej kwestyi jeszcze nie wypowiedziała swego ostatniego słowa. Na razie o użyteczności smaru danego do cylindrów, idących w parze przegrzanej, wnosić możemy z szeregu oznaczeń

i porównania poszczególnych liczb. Weźmy smary oznaczone №№ 8 i 9, obydwa smary przeznaczone do pary przegrzanej, różnica polegała jedynie w konsystencyi, smar bowiem № 8 był gęściejszy od smaru № 9. Obydwa smary zakwalifikowane były przez nas jako niezdatne do przeznaczonego celu. Opieraliśmy naszą opinię na następujących kombinacyach. Konsystencya smaru była za gęsta, istniała więc obawa, że podczas kondensacyi pary w kanałach chłodzących smar będzie trudno spływał i będzie zatykał otwory.

Następnie uważaliśmy, że smar zawierał niedopuszczalną ilość popiołów 0,254 i 0,13, oraz za dużą ilość mechanicznych zanieczyszczeń. Wyrażone przez nas obawy ziściły się najzupełniej. Firma bowiem, dla której analizowaliśmy smar, pod wpływem przekonywających dowodów ze strony sprzedawców smarów, używała smary przez nas zdekwalifikowane i po upływie miesiąca przekonała się, że smary zapchały kanały chłodzące w kondensacyi maszyny parowej.

W roku ubiegłym analizowaliśmy olej przeznaczony do turbin parowych. Olej ten jest pochodzenia amerykańskiego. Jako najlepszy uważany jest olej zamieszczony pod № 18.

Nawozy. Obok zwykłych sztucznych nawozów, jako to: superfosfaty, żużle Tomasa, sole potasowe i saletry, analizowaliśmy nawozy naturalne, istniejące w przyrodzie. Analizy były nastepujące:

Ziemia torfowa z okolicy Błonia.

Wody 42,71%

Tlenku potasu przy 42,71% wody	0,012,	w suchej ziemi	0,021
Azotu „ „	„ 0,408,	„ „	„ 0,713
Bezwodnika kwasu fosforowego	0,125,	„ „	„ 0,22

Glaukonit z okolicy Opola.

Tlenku potasu 2,53%

Bezwodnika kwasu fosforowego . 0,41%

Vivianit (ziemia łąkowa niebieska) z okolic Grodziska gub. Warsz.

Kwasu fosforowego (P_2O_5) ogólnego 21,2%

„ „ rozpuszczalnego w 2% kwasie cytrynowym . 9,6.

Według opinii niektórych sfer rolniczych, vivianit, pomimo dużej ilości kwasu fosforowego, nie nadaje się, jako nawóz, a to ze względu na znaczną ilość soli żelazistych, szkodliwie działających na rośliny.

Analizy pasz. Poniżej podajemy 4 analizy pasz, przygotowywanych według patentu p. T. Jewniewicza z odcieków od I cukrzycy i otrąb pszennych, śróty owsianej, otrąb żytnich i śróty żytniej.

	Cukrzanki			
	Otręby przenne	Śróta owsiana	Otręby żytnie	Śróta żytnia
Wody	13,560	14,190	12,520	14,680
Cukru z miedzi	37,100	36,800	40,700	35,500
Skrobi	10,700	19,400	14,300	21,100
Popiołów	4,510	4,380	4,210	3,890
Substancyi wytrawialnych wodą	54,600	48,600	56,280	50,400
Popiołów, rozpuszczalnych w wodzie	4,140	3,070	4,140	3,080
Włóknika	3,210	5,600	1,830	1,670
Tłuszczu	0,710	0,230	0,660	0,360
Azotu ogólnego	1,584	1,102	1,464	1,079
Azotu białkowego	1,117	0,729	1,092	0,713
Białka	6,980	4,560	6,830	4,460

Analizy wód. Oprócz zwykłych analiz wód, powierzono nam przeprowadzenie doświadczeń nad sprawnością oczyszczającego działania irygacyi wód ściekowych z jednej z cukrowni. W tym celu wzięto próbę wody ściekowej z dyfuzyi oczyszczonej wapnem do słabo alkalicznej reakcyi i przeprowadzonej przez szereg odstojników, a następnie po przejściu przez irygacyę.

Wyniki otrzymano następujące:

	Woda po przejściu przez odstojniki	Woda po przejściu przez irygacyę pól
Męty w 1 litrze	0,088	0,0028
Pozostałość po odparowaniu	0,489	0,379
„ po wyprażeniu	0,254	0,143
Twardość ogólna	11,2	14
„ przemijająca	3,08	8,9
Organicznych substancyi w 1 litrze	0,1322	0,1081
Chloru „ „	niema	niema
Kwasowość, jako SO_3 „ „	0,04	0,016
Kwasu azotawego „ „	niema	niema
„ azotowego „ „	niema	niema
Amoniaku „ „	ślady	ślady

Oczyszczającego więc dużego działania irygacya nie dawała, wskutek czego powiększono przestrzeń irygacyi w dwójnasób.

Dział ekspertyz.

W roku sprawozdawczym Centralne Laboratoryum Cukrownicze wzywane było kilkakrotnie w charakterze eksperta podczas przeprowadzenia nowych doświadczeń, jak również w celu zaradzenia niepożądanym chemicznym objawom, występującym na warsztacie fabrycznym.

Zaznaczyć tu należy, że ten dział, dla którego głównie Laboratoryum zostało ufundowane, znakomicie się rozwija. Zadania, powierzane nam nie-

kiedy, były bardzo trudne i jakkolwiek nie zawsze udawało się nam poprawiać istotę rzeczy, to jednak zawsze znajdywaliśmy przyczyny nienormalnych objawów, które w części udawało się nam usuwać.

Maksyma „uczymy się do śmierci“ w tym dziale ma niezaprzeczone zastosowanie. Zdajemy sobie doskonale sprawę, że Laboratoryum nie może nas pouczyć tak, abyśmy mogli stać na straży potrzeb naszych fabryk pod względem chemicznym. Częste wzywanie do fabryk, dawanie nam zadań choćby najtrudniejszych, wtajemniczanie w najbardziej palące kwestye chemiczno-cukrownicze może doprowadzić nas do takiego stanu, że będziemy mogli oddawać nieocenione usługi naszym cukrowniom. Wzajemne wspieranie się jest tu nieodzowne. Tych kilka słów piszę właśnie pod wpływem znacznego rozwinięcia się tego działu, znacznego stosunkowo wzywania nas do fabryk oraz kilkakrotnego zapytywania listownego w różnych kwestyach.

W roku sprawozdawczym byliśmy obecni w charakterze ekspertów podczas przeprowadzania doświadczeń w cukrowni „Dobrzelin“ nad stosowaniem blankitu (podsiarczynu sodu) do rafinerskich produktów. Ekspertyza nasza na razie stwierdziła, że w warunkach fabryki „Dobrzelin“ nie istnieje obawa powstawania cukru przemienionego pod wpływem blankitu.

Oprócz tego stwierdziliśmy, że nie należy obawiać się zaniku alkaliczności wskutek stosowania blankitu, o ile pamiętać będziemy, że 1 *kg* blankitu wiąże 283 *g* wapna i w warniku mieć będziemy nadmiar wapna. Kwestya będzie bliżej i dokładniej referowana w oddzielnym artykule.

Przez dwie cukrownie wzywani byliśmy do zbadania przyczyn nienormalności w gotowaniu. W jednej cukrowni otrzymywano za małe wydatki cukru z cukrzycy I, wynosiły one cokolwiek powyżej 40%. W drugiej cukrowni otrzymywano żółtawy cukier.

Bliższe badania stwierdziły, że w obydwóch cukrowniach była jedna przyczyna, mianowicie związki pektynowe, które dostawały się do soków po saturacyi III-ej. Związków pektynowych znajdywano 1,88% i 1,2% na 100 Bx'a. Zalecono więc podwyższyć alkaliczność na I-ej saturacyi do 0,12 i większą dawkę wapna stosować, mianowicie około 3%. Ilość związków pektynowych zmniejszyła się do 0,2 i do 0,4% i tem samem niepożądane objawy znacznie się zmniejszyły. Kwestya ta będzie również bliżej omawiana w oddzielnym artykule.

Jedna z cukrowni Królestwa wzywała nas dla wytłomaczenia nizkich wydatków cukru ze 100 cukru zawartego w burakach. Skonstatowaliśmy, że w burakach znajdowało się 0,21% rafinozy, co podwyższało polaryzacyę buraków o 0,4%. Po przeprowadzeniu redukcyi polaryzacyi cukier wyliczał się normalnie.

Podczas wizytacyi cukrowni rafinujących zauważono, że nie wszystkie nasze rafinerye prowadzą należycie kontrolę chemiczną. W najbardziej opłakanym stanie jest oznaczanie alkaliczności, ewentualnie kwasowości produk-

tów rafinerskich. Rozrzedzają analizowane produkty wodą niezobojętnianą, a mianują przy pomocy $^1/_{10}$ KOH lub H_2SO_4. Wszędzie tam, gdzie powyższe objawy zauważono, zalecano wodę zobojętniać, a alkaliczność oznaczać przy pomocy $^1/_{100}$ kwasu.

Pracownicy Laboratoryum.

Personel stały Laboratoryum składał się z kierownika d-ra L. Nowakowskiego, asystenta pierwszego p. J. Muszyńskiego i asystenta drugiego p. E. Lenartowicza, a po wyjściu jego, p. J. Łempickiego.

Oprócz tego pracowali chemicy w charakterze wolontaryuszów, którzy zaznajamiali się z metodami analiz produktów cukrowniczych oraz z metodami analizy chemiczno-technicznej lub też wykonywali samodzielnie powierzone analizy.

Do takich należeli:

Wiktor Wulert	pracował	8	mies.
Ignacy Chrzanowski	„	1	„
Szyszkowski	„	5	„
Zieliński	„	5	„
Gross	„	$1^1/_2$	„
Tyburski	„	$1^1/_2$	„
Konopczyński	„	2	„
Ilnicki	„	3	„
Dr Zofia Tennenbaum	„	6	„

Oprócz tego w roku sprawozdawczym Centralne Laboratoryum Cukrownicze wzięło udział w urządzanych kursach cukrowników. Słuchaczów było 14-tu. Uczyli się polaryzować i oznaczać stopnie Brixa. W ciągu 60-u godzin przeszli kurs wszystkich analiz, niezbędnych do codziennej kontroli laboratoryjnej podczas kampanii.

w Zakopanem. [illegible] pochodzą wedle wszelkiego prawdopodobieństwa z ogniska [illegible] [illegible] [illegible]

Pracownicy Laboratoryum.

Personel naukowy Laboratoryum składał się z kierownika [illegible] [illegible] i [illegible] [illegible]

Oprócz tego pracowali [illegible] w Laboratoryum [illegible] [illegible] analizy [illegible] [illegible] [illegible] wykonywali samodzielnie [illegible]

Do takich należeli:

[illegible]	[illegible]
Ignacy [illegible]	1
[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]
Dr Zofja [illegible]	[illegible]

Oprócz tego w roku sprawozdawczym [illegible] [illegible] [illegible] [illegible]